

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-225202
(P2002-225202A)

(43) 公開日 平成14年8月14日 (2002.8.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
B 3 2 B 27/28	1 0 2	B 3 2 B 27/28	1 0 2 4 F 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2001-25555(P2001-25555)

(22) 出願日 平成13年2月1日 (2001.2.1)

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 河合 宏

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(72) 発明者 池田 薫

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層体

(57) 【要約】

【課題】 ガスバリアー性に優れ、層間の界面剥離がなく、かつ高温での熱安定性に優れた積層体を提供すること。

【解決手段】 熱可塑性樹脂 (A) からなる層と、アルカリ金属塩の含有量がアルカリ金属元素に換算して 100ppm 以下であるエチレン-ビニルアルコール共重合体 (C) からなる層とが、ボロン酸基および水の存在下でボロン酸基に転化し得るホウ素含有基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の官能基 (b) を含有する熱可塑性樹脂 (B) からなる接着層を介して積層されていることを特徴とする積層体を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性樹脂(A)からなる層と、アルカリ金属塩の含有量がアルカリ金属元素に換算して100ppm以下であるエチレンービニルアルコール共重合体(C)からなる層とが、ボロン酸基および水の存在下でボロン酸基に転化し得るホウ素含有基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基(b)を含有する熱可塑性樹脂(B)からなる接着層を介して積層されていることを特徴とする積層体。

【請求項2】 接着層を構成する前記熱可塑性樹脂(B)が、該樹脂の重量に基づいて $5\mu\text{eq/g}$ 以上の前記官能基(b)を含有する、請求項1に記載の積層体。

【請求項3】 接着層を構成する前記熱可塑性樹脂(B)が、樹脂の重量に基づいて $100\mu\text{eq/g}$ 以上の前記官能基(b)を含有する熱可塑性樹脂(B1)と前記官能基(b)を含有しない熱可塑性樹脂(B2)との混合物である、請求項1または2に記載の積層体。

【請求項4】 前記官能基(b)を含有する熱可塑性樹脂(B1)が、スチレンー水添ジエンブロック共重合体である、請求項3に記載の積層体。

【請求項5】 前記官能基(b)を含有する熱可塑性樹脂(B1)が、該官能基を側鎖に含有する熱可塑性樹脂である、請求項3または4に記載の積層体。

【請求項6】 前記官能基(b)を含有しない熱可塑性樹脂(B2)がポリオレフィンである、請求項3～5のいずれか1項に記載の積層体。

【請求項7】 熱可塑性樹脂(A)と、ボロン酸基および水の存在下でボロン酸基に転化し得るホウ素含有基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基(b)を有する熱可塑性樹脂(B)と、アルカリ金属塩の含有量がアルカリ金属元素に換算して100ppm以下であるエチレンービニルアルコール共重合体(C)とを、層構成が(A)/(B)/(C)となるように共押出成形または多層射出成形することを特徴とする、積層体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガスバリアー性に優れ、かつ層間の接着が良好な積層体に関する。

【0002】

【従来の技術】エチレンービニルアルコール共重合体(以下、EVOHと略記する)は、ガスバリアー性、耐油性、保香性に優れた材料であるが、一方で透湿性が高い、高価であるなどの欠点があるために単独で使用しにくく、通常ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリエステル、ポリアミドなどの熱可塑性樹脂との積層構造体として使用されている。しかしながら、これらの熱可塑性樹脂とEVOHとの接着性は悪く、無水マレイン酸変性ポリオレフィン(ポリエチレン、ポリプロピレン、エチ

レンー酢酸ビニル共重合体)、エチレンーエチルアクリレートー無水マレイン酸共重合体などの通常の接着剤を用いて積層構造体としても、層間の界面剥離が起こる場合がある。この問題を解決するために、ボロン酸基または水の存在下でボロン酸基に転化し得る官能基を含有する熱可塑性樹脂からなる層を介して積層すること(例えば、特開平7-329252号公報)、アルカリ金属塩をアルカリ金属元素に換算して数百ppm含有させたEVOHを用いて積層すること(例えば、特開平10-67898)、などの方法が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ボロン酸基などを含有する熱可塑性樹脂を用いるとコストがかかるので、コストを下げるために該官能基を含有しない熱可塑性樹脂で希釈したもので代用しようすると、EVOH層と熱可塑性樹脂層との層間接着力が不十分となる。一方、EVOHにアルカリ金属塩を含有させる場合、EVOHの高温での熱安定性が低下し、例えばフィルムにしたときに着色、フィッシュアイ、縦筋などの外観不良や分解ガスによる臭気の問題が発生しやすくなる。しかし、本発明の目的は、ガスバリアー性に優れ、層間の界面剥離がなく、かつ高温での熱安定性に優れた積層体を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、上記の目的は、熱可塑性樹脂(A)からなる層と、アルカリ金属塩の含有量がアルカリ金属元素に換算して100ppm以下であるEVOH(C)からなる層とが、ボロン酸基および水の存在下でボロン酸基に転化し得るホウ素含有基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基(b)(以下、単に官能基(b)と称する)を含有する熱可塑性樹脂(B)からなる接着層を介して積層されていることを特徴とする積層体により達成されることが見出された。

【0005】本発明の積層体において、接着層を構成する熱可塑性樹脂(B)は、該樹脂の重量に基づいて $5\mu\text{eq/g}$ 以上の官能基(b)を含有することが好ましい。また、接着層を構成する熱可塑性樹脂(B)は、樹脂の重量に基づいて $100\mu\text{eq/g}$ 以上の官能基(b)を含有する熱可塑性樹脂(B1)と官能基(b)を含有しない熱可塑性樹脂(B2)との混合物であることが好ましい。さらに、官能基(b)を含有する熱可塑性樹脂(B1)は、スチレンー水添ジエンブロック共重合体であることが好ましい。またさらに、官能基(b)を含有する熱可塑性樹脂(B1)は、該官能基を側鎖に含有する熱可塑性樹脂であることが好ましい。そしてさらに、官能基(b)を含有しない熱可塑性樹脂(B2)はポリオレフィンであることが好ましい。

【0006】本発明は、熱可塑性樹脂(A)と、官能基(b)を有する熱可塑性樹脂(B)と、アルカリ金属塩

の含有量がアルカリ金属元素に換算して100ppm以下であるEVOH (C)とを、層構成が(A)/(B)/(C)となるように共押出成形または多層射出成形することを特徴とする、積層体の製造方法をも包含する。

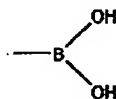
【0007】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を詳細に説明する。本発明の積層体の少なくとも1層を構成する熱可塑性樹脂(A)としては、特に限定されないが、ポリエチレン(超低密度、低密度、中密度、高密度)、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体などのポリオレフィン；前記ポリオレフィンの無水マレイン酸、グリシジルメタクリレートなどのグラフト変性物；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどの半芳香族ポリエステル；ポリバレロラクトン、ポリカプロラクトン、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネートなどの脂肪族ポリエステル；ポリカプロラクタム、ポリラウロラクタム、ポリヘキサメチレンアジパミド、ポリヘキサメチレンアゼラミドなどの脂肪族ポリアミド；ポリエチレングリコール、ポリフェニレンエーテルなどのポリエーテル；ポリカーボネート；ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン共重合体などのスチレン系重合体；ポリメチルメタクリレート；ポリ塩化ビニル、フッ化ビニリデンなどのハロゲン化ビニル系重合体などの樹脂が挙げられる。これらの中でも、ポリオレフィンが好ましい。また、熱可塑性樹脂(A)には、本発明の目的が阻害されない範囲で本発明の積層体のスクラップを混合してもよい。

【0008】本発明の積層体の少なくとも1つの接着層を構成する熱可塑性樹脂(B)は、ボロン酸基および水の存在下でボロン酸基に転化し得るホウ素含有基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基(b)を含有する。官能基(b)のうち、ボロン酸基とは下記式(I)で示されるものである。

【0009】

【化1】

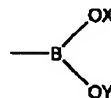


【0010】また、水の存在下でボロン酸基に転化し得るホウ素含有基とは、水の存在下で加水分解を受けて下記式(I)で示されるボロン酸基に転化し得るホウ素含有基を指す。より具体的には、水単独、水と有機溶媒(トルエン、キシレン、アセトンなど)との混合物、5%ホウ酸水溶液と前記有機溶媒との混合物などを溶媒とし、室温〜150℃の条件下に10分〜2時間加水分解したときに、ボロン酸基に転化し得る官能基を意味する。このような官能基の代表例としては、下記式(II)で示されるボロン酸エステル基、下記式(III)で示されるボロン酸無水物基、下記式(IV)で示されるボロン酸塩基などが挙げられる。

で示されるボロン酸無水物基、下記式(IV)で示されるボロン酸塩基などが挙げられる。

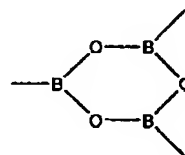
【0011】

【化2】



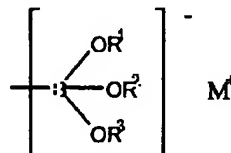
【0012】

【化3】



【0013】

【化4】



【0014】{式中、XおよびYは水素原子、脂肪族炭化水素基(炭素数1〜20の直鎖状、または分岐状アルキル基、またはアルケニル基など)、脂環式炭化水素基(シクロアルキル基、シクロアルケニル基など)、芳香族炭化水素基(フェニル基、ビフェニル基など)を表わし、XおよびYは同じでもよいし異なってもよい。ただし、XおよびYがともに水素原子の場合は除かれる。また、XとYは結合していてもよい。またR¹、R²およびR³は上記XおよびYと同様の水素原子、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基を表わし、R¹、R²およびR³は同じでもよいし異なってもよい。またMはアルカリ金属またはアルカリ土類金属を表わす。さらに、上記のX、Y、R¹、R²およびR³は他の基、例えば水酸基、カルボキシル基、ハロゲン原子などを有していてもよい。}

【0015】一般式(II)で示されるボロン酸エステル基の具体例としては、ボロン酸ジメチルエステル基、ボロン酸ジエチルエステル基、ボロン酸ジブチルエステル基、ボロン酸ジシクロヘキシルエステル基、ボロン酸エチレングリコールエステル基、ボロン酸プロピレングリコールエステル基、ボロン酸1,3-プロパンジオールエステル基、ボロン酸1,3-ブタンジオールエステル基、ボロン酸ネオペンチルグリコールエステル基、ボロン酸カテコールエステル基、ボロン酸グリセリンエステル基、ボロン酸トリメチロールエタンエステル基、ボロン酸トリメチロールプロパンエステル基、ボロン酸ジエタノールアミンエステル基などが挙げられる。

【0016】また、一般式(IV)で示されるボロン酸塩基としては、ボロン酸のアルカリ金属塩基などが挙げられる。具体的には、ボロン酸ナトリウム塩基、ボロン酸カリウム塩基などが挙げられる。

【0017】このような官能基(b)のうち、熱安定性の観点からボロン酸環状エステル基が好ましい。ボロン酸環状エステル基としては、例えば5員環または6員環を含有するボロン酸環状エステル基が挙げられる。具体的には、ボロン酸エチレングリコールエステル基、ボロン酸プロピレングリコールエステル基、ボロン酸1,3-プロパンジオールエステル基、ボロン酸1,3-ブタンジオールエステル基、ボロン酸グリセリンエステル基などが挙げられる。

【0018】本発明の積層体に用いられる熱可塑性樹脂(B)に含有される官能基(b)は、1種のみであっても2種以上であってもよい。該熱可塑性樹脂に含有される官能基(b)の量は、樹脂1g当たり0.000005当量以上、すなわち、 $5\mu\text{eq/g}$ 以上であることが好ましく、 $10\mu\text{eq/g}$ 以上であることがより好ましい。官能基量が $5\mu\text{eq/g}$ に満たない場合は、接着力が不十分となることがある。また、官能基(b)の量は $200\mu\text{eq/g}$ 以下であることが好ましく、 $100\mu\text{eq/g}$ 以下であることがより好ましい。官能基量が $200\mu\text{eq/g}$ を超える場合は、成形時に層間に流れ異常が発生し、外観不良の原因となることがある。

【0019】本発明の積層体に用いられる熱可塑性樹脂(B)のメルトインデックスとしては、 230°C 、 2.16kg 荷重の条件下で $0.1\sim 100\text{g}/10\text{分}$ の範囲が好ましく、 $0.2\sim 50\text{g}/10\text{分}$ の範囲がより好ましい。

【0020】本発明の積層体に用いられる熱可塑性樹脂(B)の具体例としては、ポリエチレン(超低密度、低密度、中密度、高密度)、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体などのポリオレフィン；前記ポリオレフィンの無水マレイン酸、グリシジルメタクリレートなどのグラフト変性物；ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-水添ジエンブロック共重合体(スチレン-水添ブタジエンブロック共重合体、スチレン-水添イソブレン共重合体、スチレン-水添ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-水添イソブレン-スチレンブロック共重合体)などのスチレン系重合体；ポリメチルアクリレート、ポリエチルアクリレート、ポリメチルメタクリレートなどの(メタ)アクリル酸エステル系重合体；ポリ塩化ビニル、フッ化ビニリデンなどのハロゲン化ビニル系重合体；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどの半芳香族ポリエステル；ポリバレロラクトン、ポリカプロラクトン、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネートなどの脂肪族ポリエ

ステルなどが挙げられる。これらの中でも、ポリオレフィンおよびスチレン-水添ジエンブロック共重合体が好ましい。

【0021】熱可塑性樹脂(B)がスチレン-水添ジエンブロック共重合体である場合、該共重合体に含有されるスチレン単位と水添ジエン単位の重量比は、 $5/95\sim 70/30$ であることが好ましく、 $10/90\sim 50/50$ であることがより好ましい。

【0022】本発明の積層体に用いられる熱可塑性樹脂(B)は、官能基(b)を含有する熱可塑性樹脂のみでも使用可能であるが、コストの観点から、官能基(b)を含有する熱可塑性樹脂(B1)と官能基(b)を含有しない熱可塑性樹脂(B2)との混合物であることが好ましい。このとき、B1とB2は同一の熱可塑性樹脂であってもよいし、異なる熱可塑性樹脂であってもよい。B1とB2の割合は、重量比で $0.5/99.5\sim 50/50$ の範囲が好ましく、 $1/99$ から $20/80$ の範囲がより好ましい。B1に含有される官能基(b)の量は、樹脂(B1)1g当たり 0.0001 当量以上、すなわち、 $100\mu\text{eq/g}$ 以上であることが好ましく、 $150\mu\text{eq/g}$ 以上であることがより好ましい。また、 $2000\mu\text{eq/g}$ 以下であることが好ましく、 $1500\mu\text{eq/g}$ 以下であることがより好ましい。

【0023】本発明の積層体に用いられる熱可塑性樹脂(B)に含有される官能基(b)は、該熱可塑性樹脂の側鎖に結合していることが好ましい。このことは、側鎖および末端に官能基(b)を含有する場合を排除するものではない。官能基(b)が該熱可塑性樹脂の末端のみに結合している場合は、特に高分子量の熱可塑性樹脂では官能基量が相対的に低くなり、該熱可塑性樹脂の接着力が不十分となることがある。

【0024】本発明の積層体の少なくとも1つの層を構成するEVOH(C)としては、エチレン含有量は $3\sim 70\text{モル}\%$ の範囲が好ましく、 $5\sim 60\text{モル}\%$ の範囲がより好ましいが、この範囲に限定されるものではない。またケン化度は、通常 $10\sim 100\text{モル}\%$ であり、 $50\sim 100\text{モル}\%$ が好ましく、 $80\sim 100\text{モル}\%$ がより好ましく、 $95\sim 100\text{モル}\%$ がさらにより好ましく、 $99\sim 100\text{モル}\%$ が最も好ましい。ケン化度が低いと、EVOHの結晶化度が不十分となったり、溶融成形時の熱安定性が不十分となったりする。

【0025】EVOHは、エチレンとビニルエステルとをラジカル開始剤を用いて共重合し、次いでアルカリ触媒の存在下にケン化する公知の方法により製造することができる。ビニルエステルとしては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ヒバリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、安息香酸ビニルなどが挙げられる。これらのビニルエステルのうちの1種を使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。これらの中でも、酢酸ビニルが好ましい。

【0026】このとき、本発明の目的が阻害されない範囲で他の共重合成分を共存させて共重合してもよい。ここで他の成分としてはプロピレン、1-ブテン、イソブテンなどのオレフィン系単量体；アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミドなどのアクリルアミド系単量体；メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミドなどのメタクリルアミド系単量体；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、i-プロピルビニルエーテル、t-ブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテルなどのビニルエーテル系単量体；アリルアルコール；ビニルトリメトキシシラン；N-ビニル-2-ピロリドンなどが挙げられる。

【0027】こうして得られたEVOHは単独で使用してもよいし、エチレン含有量、ケン化度、重合度などの異なるEVOHと混合して使用してもよい。さらに、本発明の目的が阻害されない範囲でEVOH以外の熱可塑性樹脂を添加して使用してもよい。EVOH(C)中の熱可塑性樹脂の含有量は0~50重量%の範囲が好ましく、0~40重量%の範囲がより好ましい。

【0028】このような熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン（超低密度、低密度、中密度、高密度）、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体などのポリオレフィン；前記ポリオレフィンの無水マレイン酸、グリシジルメタクリレートなどのグラフト変性物；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどの半芳香族ポリエステル；ポリバレロラクトン、ポリカプロラクトン、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネートなどの脂肪族ポリエステル；ポリカプロラクタム、ポリラウロラクタム、ポリヘキサメチレンアジパミド、ポリヘキサメチレンアゼラミドなどの脂肪族ポリアミド；ポリエチレングリコール、ポリフェニレンエーテルなどのポリエーテルなどが挙げられる。

【0029】本発明の積層体に用いられるEVOH(C)のメルトインデックス(MI)(190℃、2160g荷重下で測定した値)は0.1~200g/10分が好ましく、0.5~50g/10分がより好ましい。ただし、融点が190℃付近または190℃を超えるものは、上記荷重下、融点以上の温度における複数の測定値を、絶対温度の逆数を横軸、MIを縦軸(対数目盛)とする片対数グラフとしてプロットし、190℃に外挿した値を用いることとする。

【0030】本発明の積層体に用いられるEVOH(C)は、アルカリ金属塩の含有量が金属元素換算で100ppm以下であることが必要であり、好適には70ppm以下であり、最適には50ppm以下である。ア

ルカリ金属塩の含有量が金属元素換算で100ppmを超える場合、EVOHの240℃以上での熱安定性が低下し、着色、フィッシュアイ、縦筋などの外観不良が発生するおそれがある。

【0031】EVOH(C)のアルカリ金属塩の含有量を前記の範囲に調節する方法は特に限定されないが、ケン化後のEVOHは通常ケン化触媒残渣としてアルカリ金属塩を含有しているので、公知の方法を用いてケン化後のEVOHを洗浄してアルカリ金属塩を除去した後、改めてアルカリ金属塩を所定量含有させる方法が好ましい。ケン化後のEVOHを洗浄する方法としては、チップ状のEVOHを多量の水に投入して攪拌する方法、シャワー水を吹き付ける方法、塔型洗浄器を用いて連続的に洗浄する方法などが挙げられる。また、EVOHにアルカリ金属塩を含有させる方法としては、EVOHをアルカリ金属塩の溶液に浸漬させる方法、EVOHを溶融させてアルカリ金属塩と混合する方法、EVOHを適当な溶媒に溶解させてアルカリ金属塩と混合させる方法などが挙げられる。

【0032】EVOHをアルカリ金属塩の溶液に浸漬する場合において、該溶液中のアルカリ金属塩の濃度は特に限定されない。また溶液の溶媒としては特に限定されないが、取扱い上の理由などから水溶液であることが好ましい。EVOHを浸漬する際の溶液の重量は、乾燥時のEVOHの重量に対して3倍以上、好ましくは20倍以上であることが好ましい。浸漬時間はEVOHの形態によってその好適な範囲が異なるが、1~10mm程度のチップの場合には通常1時間以上、好ましくは2時間以上である。

【0033】本発明の積層体は、熱可塑性樹脂(A)からなる層と、アルカリ金属塩の含有量がアルカリ金属元素に換算して100ppm以下であるEVOH(C)からなる層とが、官能基(b)を含有する熱可塑性樹脂(B)からなる接着層を介して積層していることを特徴とする。本発明の積層体の層構成としては、以下のようものが好適な例として挙げられる。

3層 A/B/C

4層 A/B/C/A、A/Reg/B/C、C/A/B/C

5層 A/B/C/B/A、A/B/C/B/Reg、A/B/C/AD/A、C/B/A/B/C、A/Reg/A/B/C

6層 A/B/C/B/Reg/A

7層 A/B/C/Reg/B/Reg/A

【0034】ここでADとは、無水マレイン酸変性ポリオレフィンなどの従来の層間接着剤を意味し、またRegとは本発明の積層体のスクラップ層を意味する。また、積層体中に二層以上のA層を用いる場合は、それらは同一であってもよいし、異なってもよい。同様に、積層体中に二層以上のB層、C層を用いる場合も、

それらはそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

【0035】積層体の各層の厚さは、任意に選択でき、これにより積層体の全体の厚さを所望の範囲にすることが可能である。ある程度厚みのある積層体を得るためには、コストの観点から、A層を厚くすることが好ましい。

【0036】本発明の積層体の製造方法としては、層構成が(A)/(B)/(C)となるように成形される方法であれば特に限定されるものではなく、共押出成形、多層射出成形、エキストルージョンコーティング、ドライラミネーション、溶液コーティングなどの公知の方法が採用される。これらの中でも、共押出成形および多層射出成形が好ましい。

【0037】共押出成形を採用する場合、溶融押出しされた各層成分をダイ内で接触させて積層(ダイ内ラミネート法)してもよいし、ダイ外で接触させて積層(ダイ外ラミネート法)してもよい。このとき、接触を加圧下に行うことにより、積層体の各層の接着性を向上させることができる。圧力としては、1~500Kg/cm²の範囲が好ましい。

【0038】また、形状が複雑な部品類を成形する場合には、多層射出成形が採用される。具体的には、二色成形、インサート射出成形、共射出成形などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。成形方法は成形品の形状などにより適宜選択される。

【0039】このようにして得られた積層体は、後述する実施例からも明らかなように層間接着性に優れ、さらに回収して再利用に供した場合も、表面の乱れ、ゲル、ブツなどの外観異常の発生が少ないという長所を有している。該積層体は、さらに一軸延伸、二軸延伸、またはブロー延伸などの延伸、または真空圧空成形などの熱成形に供することにより、力学特性、ガスバリア性に優れたフィルム、シート、ボトル、カップなどの成形品とすることができる。得られた成形品は、食品包装剤、医薬品(医薬品、医療器具)包装材、燃料タンクなどのガスバリア性が要求される用途に有用である。

【0040】

【実施例】以下、実施例などにより本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。なお、以下の記載において特に断りのない限り、比率は重量比を、「%」は「重量%」を意味する。各種測定は以下のような方法で行った。

【0041】(1)チップ中のアルカリ金属塩の定量
試料とする乾燥チップ10gを0.01規定の塩酸水溶

液50mlに投入し、95℃で6時間攪拌した。攪拌後の水溶液をイオンクロマトグラフィーを用いて定量分析し、アルカリ金属イオンの量を定量した。カラムは、(株)横河電機製のICS-C25を使用し、溶離液は5.0mMの酒石酸と1.0mMの2,6-ピリジンジカルボン酸を含む水溶液とした。なお、定量に際しては各アルカリ金属の塩化物を標品として作成した検量線を用いた。こうして得られたアルカリ金属イオンの量から、乾燥チップ中のアルカリ金属塩の量を金属元素換算の値で得た。

【0042】(2)樹脂に含有される官能基の量
スチレン-水添ジエンブロック共重合体中の二重結含量および官能基量は、重クロロホルムを溶媒とする¹H-NMR測定により得られたスペクトルから算出した。また、直鎖状低密度ポリエチレン中の二重結含量は、重パラキシレンを溶媒とする¹H-NMR測定により得られたスペクトルから算出した。さらに、直鎖状低密度ポリエチレン中の官能基量は重トルエンを溶媒とする¹H-NMR測定により得られたスペクトルから算出した。

【0043】(3)層間接着力

共押出成形により得られた3種5層フィルムの製膜直後のEVOH(C)層と接着層とのT型剥離強度を20℃-65%RHの条件下、オートグラフ(引張速度250mm/min)を用いて測定し、得られた数値を層間接着力とした。

【0044】合成例1(ボロン酸エステル基含有SEBSの合成1)

表1に示す構成、物性を有するスチレン-水添ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SEBS)を、投入口を1L/分の窒素で置換しながら7kg/時の速度で二軸押出機に供給した。次に、液体フィーダー1よりボラントリエチルアミン錯体(TEAB)とホウ酸1,3-ブタンジオールエステル(BBD)の混合液(TEAB/BBD=29/71、重量比)を0.6kg/時の速度で、液体フィーダー2より1,3-ブタンジオールを0.4kg/時の速度で供給し、連続的に混練した。混練の間、ベント1およびベント2のゲージが約20mmHgを示すように圧力を調節した。その結果、吐出口から7kg/時の速度で、ボロン酸1,3-ブタンジオールエステル基を含有するSEBSが得られた。このSEBSの合成条件を表2に、官能基量、二重結含量およびメルトインデックス(MI)を表3にそれぞれ示す。

【0045】なお、反応に使用した二軸押出機の構成、運転条件は下記のとおりである。

同方向二軸押出機TEM-35B(東芝機械製)

スクリュ径 : 37mmφ

L/D : 52(15ブロック)

液体フィーダー : C3(液体フィーダー1)、C11(液体フィーダー2)

ベント位置 : C6、C14
 スクリュ構成 : C5-C6間、C10-C11間およびC12の位置にシールリングを使用
 温度設定 : C1 水冷
 C2~C3 200℃
 C4~C15 250℃
 ダイ 250℃
 スクリュ回転数 : 400rpm

【0046】合成例2（ボロン酸エステル基含有SEBSの合成2）

合成例1において、合成条件を表2に示すように変更した以外は、合成例1と同様にして混練を行った。その結果、表3に示す構成、物性を有するSEBSが得られた。

【0047】合成例3（ボロン酸エステル基含有SEBSの合成3）

合成例1において、原料を表1に示す構成、物性を有するものに変更し、かつ合成条件を表2に示すように変更した以外は、合成例1と同様にして混練を行った。その結果、表3に示す構成、物性を有するSEBSが得られた。

【0048】合成例4（ボロン酸エステル基含有SEBSの合成4）

合成例3において、合成条件を表2に示すように変更した以外は、合成例3と同様にして混練を行った。その結果、表3に示す構成、物性を有するSEBSが得られた。

【0049】合成例5（ボロン酸エステル基含有EPDMの合成）

合成例1において、原料を表1に示す構成、物性を有するエチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重

合体（EPDM）に変更し、かつ合成条件を表2に示すように変更した以外は、合成例1と同様にして混練を行った。その結果、表3に示す構成、物性を有するEPDMが得られた。

【0050】合成例6（ボロン酸エステル基含有SEPSの合成）

合成例1において、原料を表1に示す構成、物性を有するスチレン-水添イソプレネ-スチレンブロック共重合体（SEPS）に変更し、かつ合成条件を表2に示すように変更した以外は、合成例1と同様にして混練を行った。その結果、表3に示す構成、物性を有するSEPSが得られた。

【0051】合成例7（ボロン酸エステル基含有VLDPEの合成）

合成例1において、原料を表1に示す構成、物性を有する超低密度ポリエチレン（VLDPE、住友化学製「エクセレン」（商品名）EUL430）に変更し、かつ合成条件を表2に示すように変更した以外は、合成例1と同様にして混練を行った。その結果、表3に示す構成、物性を有するVLDPEが得られた。

【0052】

【表1】

	重合体	スチレン/ジエン (重量比)	1,2/1,4 ^{*1} (モル比)	二重結合量 ($\mu\text{eq/g}$)	水添率 ($\text{EA}\%$)	M_n^{*2} ($\text{g}/10\text{分}$ 、 2160 g)	密度 (g/cm^3)
合成例1	SEBS	18/82	47/53	430	97	5	0.89
合成例2	SEBS	18/82	47/53	430	97	5	0.89
合成例3	SEBS	14/86	32/68	770	95	20	0.89
合成例4	SEBS	14/86	32/68	770	95	20	0.89
合成例5	EPDM	-	-	390	-	4	0.86
合成例6	SEPS	16/84	58/42	930	92	2	0.89
合成例7	VLDPE	-	-	47	-	4	0.9

*1 ブタジエン単位における1,2結合と1,4結合の割合を表す。

*2 EPDMおよびVLDPEは190℃における測定値、それ以外は230℃における測定値である。

SEBS : スチレン-水添ブタジエン-スチレンブロック共重合体

EPDM : エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合体(プロピレン含量30wt%)

SEPS : スチレン-水添イソプレネ-スチレンブロック共重合体

VLDPE : 超低密度ポリエチレン

【0053】

【表2】

	重合体	樹脂フィード量 (kg/hr)	TEAB/BBD フィード量 (kg/hr)	グリコール溶 液	グリコール フィード量 (kg/hr)
合成例1	SEBS	7	0.6	BD	0.4
合成例2	SEBS	7	0.6	PG	0.4
合成例3	SEBS	7	0.9	PG	0.6
合成例4	SEBS	6	1.2	PG	0.6
合成例5	EPDM	7	0.8	PG	0.4
合成例6	SEPS	6	1.2	BD	0.6
合成例7	VLDP	13	0.6	BD	0.5

TEAB : テラニトリル・アミン錯体
 BBD : 水素酸1,3-ブタンジオールエステル
 BD : 1,3-ブタンジオール
 PG : プロピレングリコール

【0054】

【表3】

	官能基種	官能基量 ($\mu\text{eq/g}$)	二重結合量 ($\mu\text{eq/g}$)	MI ⁴ (g/10分、 2160g)
合成例1	BABDE	210	150	5
合成例2	BABDE BAPGE	90 120	210	5
合成例3	BABDE BAPGE	110 260	370	5
合成例4	BABDE BAPGE	380 270	0	5
合成例5	BABDE BAPGE	180 150	330	4
合成例6	BABDE	520	380	2
合成例7	BABDE	40	0	4

*4 合成例5および7は190℃における測定値、それ以外は230℃における測定値である。

BABDE : 水素酸1,3-ブタンジオールエステル基
 BAPGE : 水素酸プロピレングリコールエステル基

【0055】合成例8 (EVOHの合成1)

エチレン含有量38モル%のエチレン-酢酸ビニル共重合体(以下、EVAcと略称する)の45%メタノール溶液をケン化反応器に仕込み、水酸化ナトリウム(80g/Lのメタノール溶液)をEVAc中の酢酸ビニル成分に対し、0.4当量となるように添加し、さらにメタノールを添加してEVAc濃度が20%になるように調整した。この溶液を60℃に昇温し、反応器内に窒素ガスを吹き込みながら約4時間反応させた。その後、酢酸を投入して反応を停止し、円形の開口部を有する金板から反応溶液を水中に押し出して析出させ、切断して直径約3mm、長さ約5mmのチップを得た。得られたチップを遠心分離機で脱液し、さらに大量の水で洗浄・脱液する操作を繰り返した。

【0056】こうして得られた含水率52%のEVOH含水チップ3.5kgを、酢酸0.1g/L、リン酸二水素カリウム0.04g/L、ホウ酸0.34g/Lを含有する水溶液15Lに10時間浸漬した。このときの水溶液の温度は25℃であった。その後脱液し、80℃で6時間、107℃で24時間熱風乾燥して乾燥チップを得た。得られたEVOHの乾燥チップのケン化度は99.7モル%、メルトインデックス(MI)は1.5g/10min(190℃、2160g荷重)であった。また、アルカリ金属塩の含有量は、金属元素換算で20ppmであった。以上の結果をまとめて表4に示す。

す。

【0057】合成例9 (EVOHの合成2)

ケン化後のEVOHのチップを洗浄する工程を省略した以外は、合成例8と同様にして含水率52%の含水EVOHチップを得た。このEVOH含水チップ3.5kgを、酢酸0.4g/L、リン酸二水素カリウム0.24g/L、酢酸ナトリウム0.90g/L、酢酸マグネシウム4水和物0.4g/L、ホウ酸0.34g/Lを含有する水溶液15Lに10時間浸漬した。このときの水溶液の温度は25℃であった。その後脱液し、80℃で6時間、107℃で24時間熱風乾燥して乾燥チップを得た。得られたEVOHの乾燥チップのケン化度は99.7モル%、メルトインデックス(MI)は1.5g/10min(190℃、2160g荷重)であった。また、アルカリ金属塩の含有量は、金属元素換算で300ppmであった。以上の結果をまとめて表4に示す。

【0058】

【表4】

	Et含有量 (%)	ケン化度 (モル%)	MI (g/10分、 190℃、2160g)	アルカリ金属 塩量 ⁴³ (ppm)
合成例8	38	99.7	1.7	20
合成例9	38	99.7	1.7	300

*3 金属元素換算の量である。

【0059】実施例1

合成例1で得られたボロン酸エステル基含有SEBSと、表5に示す物性を有する直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE1)を25:75の重量比で熔融混練し、樹脂組成物を得た。

【0060】なお、混練に使用した二軸押出機の構成、運転条件は下記のとおりである。同方向二軸押出機ラボプラストミル(東洋精機社製)

軸構成 : 同方向二軸
 スクリュー径 : 25mmφ
 L/D : 25
 温度設定 : 220℃
 スクリュー回転数 : 150rpm
 フィード樹脂量 : 5kg/時

【0061】次に、表5に示す物性を有する直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE2)、上記の樹脂組成物、合成例8で得られたEVOHからなる3種5層のシートを共押出成形により製造した。得られたシートの樹脂組成物層とEVOH層の層間接着力を測定したところ、1090g/15mmであった。この結果を表6に示す。このシートは透明であり、縦筋、フィッシュアイは見られず、外観は良好であった。

【0062】なお、成形に使用した押出機の構成、運転条件は下記のとおりである。

押出機1(LLDPE2): 32mmφ、単軸、GT-32-A型(プラスチック工学研究所製)

スクリュー回転数: 62rpm、設定温度: 250℃

押出機2(樹脂組成物): 25mmφ、単軸、P25-18AC(大阪精機製)

スクリュー回転数: 30rpm、設定温度: 250℃

押出機3(EVOH): 20mmφ、単軸、ラボM型CO-EXT(東洋精機製)

スクリュー回転数: 18rpm、設定温度: 250℃

T型ダイ: 300mm幅3種5層用(プラスチック工学研究所製)

設定温度: 250℃

層構成: LLDPE2/樹脂組成物/EVOH/樹脂組成物/LLDPE2

厚み構成: 50μm/10μm/10μm/10μm/50μm

【0063】実施例2

合成例2で得られたボロン酸エステル基含有SEBSと、LLDPE1を10:90の重量比で実施例1と同様の方法で熔融混練し、樹脂組成物を得た。樹脂組成物を上記のものに変更した以外は、実施例1と同様にして3種5層のシートを共押出成形により製造した。得られたシートの樹脂組成物層とEVOH層の層間接着力を測定したところ、980g/15mmであった。

【0064】また、LLDPE2、上記の樹脂組成物、合成例8で得られたEVOHからなる3種7層のシートをブロー成形により製造した。得られたシートの樹脂組

成物層とEVOH層の層間接着力を測定したところ、1400g/15mmであった。これらの結果を表6に示す。これらのシートは透明であり、縦筋、フィッシュアイは見られず、外観は良好であった。

【0065】なお、成形に使用した押出機の構成、運転条件は下記のとおりである。

装置: ブランプトン社製

押出機1(LLDPE2): 45mmφ、単軸、設定温度: 240℃

押出機2(LLDPE2): 30mmφ、単軸、設定温度: 240℃

押出機3(樹脂組成物): 30mmφ、単軸、設定温度: 240℃

押出機4(EVOH): 30mmφ、単軸、設定温度: 240℃

押出機5(樹脂組成物): 30mmφ、単軸、設定温度: 240℃

押出機6(LLDPE2): 30mmφ、単軸、設定温度: 240℃

押出機7(LLDPE2): 45mmφ、単軸、設定温度: 240℃

ダイ径 : 6inch

ダイ設定温度 : 240℃

成形後のフィルム幅 : 15inch

層構成: LLDPE2/LLDPE2/樹脂組成物/EVOH/樹脂組成物/LLDPE2/LLDPE2

厚み構成: 50μm/15μm/4μm/12.5μm/4μm/15μm/50μm

【0066】実施例3

合成例3で得られたボロン酸エステル基含有SEBSと、LLDPE1を5:95の重量比で実施例1と同様の方法で熔融混練し、樹脂組成物を得た。樹脂組成物を上記のものに変更した以外は、実施例1と同様にして3種5層のシートを共押出成形により製造した。得られたシートの樹脂組成物層とEVOH層の層間接着力を測定したところ、1000g/15mmであった。この結果を表6に示す。このシートは透明であり、縦筋、フィッシュアイは見られず、外観は良好であった。

【0067】実施例4

合成例4で得られたボロン酸エステル基含有SEBSと、LLDPE1を5:95の重量比で実施例1と同様の方法で熔融混練し、樹脂組成物を得た。樹脂組成物を上記のものに変更した以外は、実施例1と同様にして3種5層のシートを共押出成形により製造した。得られたシートの樹脂組成物層とEVOH層の層間接着力を測定したところ、1100g/15mmであった。

【0068】また、樹脂組成物を上記のものに変更した以外は、実施例2と同様にして3種7層のシートをブロー成形により製造した。得られたシートの樹脂組成物層とEVOH層の層間接着力を測定したところ、2200

g/15mmであった。これらの結果を表6に示す。これらのシートは透明であり、縦筋、フィッシュアイは見られず、外観は良好であった。

【0069】実施例5

合成例5で得られたボロン酸エステル基含有EPDMと、LLDPE1を5:95の重量比で実施例1と同様の方法で熔融混練し、樹脂組成物を得た。樹脂組成物を上記のものに変更した以外は、実施例1と同様にして3種5層のシートを共押出成形により製造した。得られたシートの樹脂組成物層とEVOH層の層間接着力を測定したところ、830g/15mmであった。この結果を表6に示す。このシートは透明であり、縦筋、フィッシュアイは見られず、外観は良好であった。

【0070】実施例6

合成例6で得られたボロン酸エステル基含有SEPSと、表5に示す物性を有するポリプロピレンを5:95の重量比で実施例1と同様の方法で熔融混練し、樹脂組成物を得た。表5に示す物性を有するポリプロピレン、上記の樹脂組成物、合成例8で得られたEVOHを各層成分とした以外は、実施例1と同様にして3種5層のシートを共押出成形により製造した。得られたシートの樹脂組成物層とEVOH層の層間接着力を測定したところ、1000g/15mmであった。

【0071】また、表5に示す物性を有するポリプロピレン、上記の樹脂組成物、合成例8で得られたEVOHを各層成分とした以外は、実施例2と同様にして3種7層のシートをブロー成形により製造した。得られたシートの樹脂組成物層とEVOH層の層間接着力を測定したところ、2000g/15mmであった。これらの結果を表6に示す。これらのシートは透明であり、縦筋、フィッシュアイは見られず、外観は良好であった。

【0072】比較例1

実施例1において、合成例8で得られたEVOHを、合成例9で得られたEVOHに変更した以外は、実施例1

と同様にして3種5層のシートを共押出成形により製造した。得られたシートの樹脂組成物層とEVOH層の層間接着力を測定したところ、1000g/15mmであった。この結果を表6に示す。このシートは、熱成形により黄色に着色し、また、縦筋およびフィッシュアイが見られた。

【0073】比較例2

実施例1において、樹脂組成物に代えて表5に示す物性を有する無水マレイン酸変性ポリエチレン（デュボン社製「Bynel™4125」）を使用した以外は、実施例1と同様にして3種5層のシートを共押出成形により製造した。得られたシートの無水マレイン酸変性ポリエチレン層とEVOH層の層間接着力を測定したところ、130g/15mmであった。

【0074】また、樹脂組成物に代えて上記の無水マレイン酸変性ポリエチレンを使用した以外は、実施例2と同様にして3種7層のシートをブロー成形により製造した。得られたシートの無水マレイン酸変性ポリエチレン層とEVOH層の層間接着力を測定したところ、730g/15mmであった。これらの結果を表6に示す。これらのシートは透明であり、縦筋、フィッシュアイは見られず、外観は良好であった。

【0075】比較例3

合成例7で得られたボロン酸エステル基含有VLDPEと、LLDPE1を25:75の重量比で実施例1と同様の方法で熔融混練し、樹脂組成物を得た。樹脂組成物を上記のものに変更した以外は、実施例1と同様にして3種5層のシートを共押出成形により製造した。得られたシートの樹脂組成物層とEVOH層の層間接着力を測定したところ、100g/15mmであった。この結果を表6に示す。このシートは透明であり、縦筋、フィッシュアイは見られず、外観は良好であった。

【0076】

【表5】

	Tm (°C)	MI ⁴⁵ (g/10分、 2160g)	密度 (g/cm ³)
LLDPE1	120	2.1	0.92
LLDPE2	122	2.0	0.92
PP	167	1.0	0.9
Bynel™	126	2.5	0.93

⁴⁵ PPは230°Cにおける測定値、それ以外は190°Cにおける測定値である。

LLDPE : 直鎖状低密度ポリエチレン

PP : ポリプロピレン

Bynel™ : Bynel™4125(デュボン社製MAN化ポリエチレン)

【0077】

【表6】

	層構成					押出しシート	フローシート
	A	B 組成物			C	接着力	接着力
	熱可塑性 樹脂	B1 官能基	B2 官能基なし	B1/B2 重量比	EVOH	g/15mm	g/25mm
実施例1	LLDPE2	(合成例1)	LLDP1	25/75	(合成例8)	1090	—
実施例2	LLDPE2	(合成例2)	LLDP1	10/90	(合成例8)	980	1400
実施例3	LLDPE2	(合成例3)	LLDP1	5/95	(合成例8)	1000	—
実施例4	LLDPE2	(合成例4)	LLDP1	5/95	(合成例8)	1100	2200
実施例5	LLDPE2	(合成例5)	LLDP1	5/95	(合成例8)	830	—
実施例6	PP	(合成例6)	PP	5/95	(合成例8)	1000	2000
比較例1	LLDPE2	(合成例1)	LLDP1	25/75	(合成例9)	1000	—
比較例2	LLDPE2	Hyne TM	—	100/0	(合成例8)	130	730
比較例3	LLDPE2	(合成例7)	LLDP1	25/75	(合成例8)	100	—

【0078】

【発明の効果】以上説明したように本発明の積層体は、ガスバリア性に優れ、かつ層間の界面剥離がないので、食品包装剤、医療品（医薬品、医療器具）包装材、

燃料タンクなど幅広い用途に使用可能である。また、高温での熱安定性に優れているので、回収して再利用することが可能であり、工業生産にも適している。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F100 AK01A AK01C AK03C AK12C
 AK28C AK63 AK69B AL01C
 AL05C AL06C BA03 BA05
 BA10A BA10B EH172 EH362
 GB15 GB66 JB16A JB16C
 JD02 JL11C